

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-298674

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 7 C 15/073

9280-4H

B 0 1 J 27/10

27/12

27/125

27/128

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-107208

(22)出願日

平成5年(1993)4月12日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 木下 二郎

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 辻村 勝彦

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

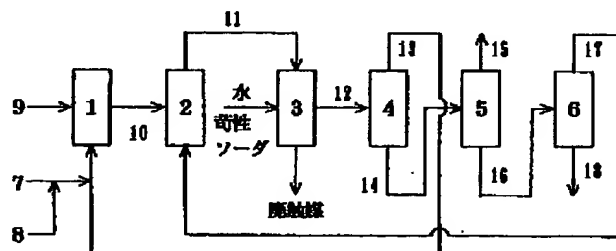
(74)代理人 弁理士 野崎 純也

(54)【発明の名称】 エチルベンゼンの製造方法

(57)【要約】

【目的】 エチルベンゼンを製造する方法において、エチルベンゼン当りに使用される触媒量を低減する。

【構成】 フリーデルクラフト型触媒存在下でエチレンとベンゼンからエチルベンゼンを製造する方法において、該反応で副生するジフェニルエタン濃度を0.5重量%以下にしたポリエチルベンゼンを反応器へ循環する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フリーデルクラフト型触媒存在下、エチレンとベンゼンからエチルベンゼンを製造する方法において、得られた反応生成物を蒸留し、未反応ベンゼン及び反応の副生成物であるポリエチルベンゼンを分離して反応器へ循環する際、該反応で副生するジフェニルエタンの濃度を0.5重量%以下にしたポリエチルベンゼンを循環することを特徴とするエチルベンゼンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フリーデルクラフト型触媒存在下でエチレンとベンゼンからエチルベンゼンを製造する方法において、用いる触媒の活性低下を抑え、エチルベンゼン当りに使用される触媒量を低減したエチルベンゼンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチルベンゼンは、通常原料としてエチレンを高温度でベンゼンと接触させて製造し、更に生成したポリエチルベンゼン（ジエチルベンゼン以上の高次エチルベンゼンを意味する）はベンゼンとのトランスアルキル化反応によりエチルベンゼンとして回収している。そして前記の反応に用いられるアルキル化及びトランスアルキル化触媒としては、塩化アルミニウムが活性及び選択性に優れ、広く用いられている。

【0003】例えば、塩化アルミニウム触媒の存在下でエチルベンゼンを製造する場合、従来はアルキル化反応とトランスアルキル化反応を同一反応帯域で50～90℃の温度範囲で行い、更に触媒は反応器から抜きだした反応液から分離して反応器へ循環していた（特公昭49-48416号公報）。更に特公昭58-33206号公報は、反応温度140～200℃において、反応成分と触媒としての塩化アルミニウムを単一液相に保つように十分な圧力下でアルキル化反応を行い、次いで直列に同条件下でトランスアルキル化反応を行うという2段法によるエチルベンゼンの連続的製造方法を開示している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの製造法は、いずれも次に示す問題点を有している。アルキル化反応とトランスアルキル化反応を同一反応帯域で行う場合、温度が比較的低い為、反応速度を上げる必要があり、触媒を循環し触媒濃度を高くして反応を行わせているがエチルベンゼン当りの触媒使用量が多かった。

【0005】またアルキル化反応とトランスアルキル化反応を分割し、触媒を循環再使用しないで高温度で反応を行わせる場合、触媒を循環する煩わしさが無いものの使用する触媒量はアルキル化反応よりも著しく反応が遅いトランスアルキル化反応を促進させるに必要な量以下には減らせなかった。加うるにアルキル化反応及びトラン

スアルキル化反応を高温度で行うため、触媒変性による劣化の問題を有しており、エチルベンゼン当りに使用される触媒量は多く、未だ充分満足のいく製法とは云えなかった。本発明の目的は、このような事情のもとで、生成するエチルベンゼン当りに使用される触媒量を低減することを可能にしたエチルベンゼンの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】ところで、これ迄は反応器へ循環するポリエチルベンゼン組成と触媒活性との関係は全く知られていなかった。そこで本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意上記関係の研究を重ねた結果、反応器へ循環するポリエチルベンゼン中のジフェニルエタン濃度が、触媒活性に大きく影響していることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明はフリーデルクラフト型触媒存在下、エチレンとベンゼンからエチルベンゼンを製造する方法において、得られた反応生成物を蒸留し、未反応ベンゼン及び反応の副生成物であるポリエチルベンゼンを分離して反応器へ循環する際、該反応で副生するジフェニルエタンの濃度を0.5重量%以下にしたポリエチルベンゼンを循環することを特徴とするエチルベンゼンの製造方法である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるフリーデルクラフト型触媒としては、 $AlCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $FeCl_2$ 、 $TeCl_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $TeCl_4$ 、 $BiCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 BF_3 等が挙げられる。さらに、反応の高効率をはかるため、通常ハライド助触媒が共に使用されるが、助触媒として適当なハライドとしては、例えばHCl、HBr、HF、HI、例えば塩化エチルまたはその場でその様なハライドを生成するすべての物質である。

【0009】次に本発明の好適な実施態様を図面に従って説明する。図1は本発明のエチルベンゼンの1製造例を示すフローチャートである。図1の工程に於て、原料のベンゼンを管7により、触媒の塩化アルミニウムを管8により、エチレンを管9により、アルキル化反応器1に導入してアルキル化生成物を管10により第2のトランスアルキル化反応器2に導入し、ここで得られた反応生成物を管11により洗浄工程3に導入して加水分解及び中和処理を行う。廃触媒を分離した後、管12によりベンゼン塔4に導入し、塔頂から未反応ベンゼンを回収し、管13により原料ベンゼンとして循環し、塔底から管14によりアルキル化物をエチルベンゼン塔5に導入する。

【0010】エチルベンゼン塔5の塔頂から管15により目的物のエチルベンゼンを取得し、塔底から管16により高沸点物をポリエチルベンゼン塔6に導入する。塔頂から管17により該反応で副生するジエチルベンゼン類を主体とするポリエチルベンゼンを回収し、塔底から

管18によりアルキル化残渣を抜き出す。管17のポリエチルベンゼンは第2のトランスアルキル化反応器2に導入する。

【0011】更に、図2はアルキル化反応およびトランスアルキル化反応の両反応を同一反応帯域で行なうエチルベンゼンの1製造例を示すフローチャートである。図2の工程に於て原料のベンゼンを管27により、触媒の塩化アルミニウムを管28により、エチレンを管29により、アルキル化およびトランスアルキル化反応器21に導入し、ここで得られた反応生成物を管30により触媒分離工程22に導入して触媒を沈降分離した後、管31により洗浄工程23に導入する。沈降分離した触媒は管32により、再び、アルキル化およびトランスアルキル化反応器21に導入される。

【0012】一方反応生成物に伴伴される微量の触媒を加水分解及び中和処理し、分離した後管33によりベンゼン塔24に導入する。塔頂から未反応ベンゼンを回収し、管34により原料ベンゼンとして循環し、塔底から管35によりアルキル化物をエチルベンゼン塔25に導入する。エチルベンゼン塔25の塔頂から管36により目的物のエチルベンゼンを取得し、塔底から管37により高沸物をポリエチルベンゼン塔26に導入する。塔頂から管38により該反応で副生するジエチルベンゼン類を主体とするポリエチルベンゼンを回収し、塔底から管39によりアルキル化残渣を抜き出す。管38のポリエチルベンゼンはアルキル化およびトランスアルキル化反応器21に導入する。

【0013】反応は通常の実験条件でよく、例えば反応温度60～200℃、反応圧力1～20kg/cm² abs、反応器内塩化アルミニウム換算触媒濃度0.005～20重量%の範囲で行なわれる。循環ポリエチルベンゼン中のジフェニルエタン濃度は0～0.5重量%の範囲に、好ましくは0～0.2重量%の範囲が望ましい。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例により説明する。

【0015】実施例1、2

フリーデルクラフト型触媒としてAlCl₃、助触媒としてHClを使用して図1のアルキル化反応器1でエチレンによるベンゼンの連続的アルキル化反応を行い、次いでトランスアルキル化反応器2で、再循環ポリエチルベンゼン17と共に、連続的トランスアルキル化反応を

行った。使用した装置は、2個の反応器（アルキル化反応器及びトランスアルキル化反応器）よりなり、アルキル化反応器は内径7.4cm、長さ400cm、トランスアルキル化反応器は内径7.4cm、長さ500cmと共に耐蝕性材料（ニッケル合金）で構成されている。

【0016】このアルキル化反応器1には、低部にスパージャーが取り付けられており、アルキル化反応器1及びトランスアルキル化反応器2中における流れは上向的であった。ベンゼンは脱水され、アルキル化反応器1へポンプで送られた。AlCl₃はエチルベンゼンに溶解した溶液としてアルキル化反応器1へに送った。その反応器の手前でベンゼンを前記AlCl₃のエチルベンゼン溶液と混合した。そして得られた流れをスパージャーを通してアルキル化反応器1中に導入した。助触媒はこのスパージャーを経てHClのベンゼン溶液としてエチレンと共に加えられた。アルキル化反応器1から溢流した反応生成物は、循環ポリエチルベンゼン17と混合され、そしてトランスアルキル化反応器2を経た後、冷却された。反応圧力は不活性ガス（N₂）の添加（分圧：1.5～4kg/cm²）によって所望水準に保たれた。

【0017】次いで洗浄工程3において分離された反応生成物は水洗及び苛性ソーダによる洗浄を行いAlCl₃及びHClを除去し、ベンゼン塔4へ送られた。ほとんどのベンゼン、水及び非芳香性不純物は最初のベンゼン塔4で除去され、そしてこのベンゼン流は新しいベンゼン供給物と共にベンゼン乾燥塔に再循環且つ混合された。ベンゼン塔4からの底部流はエチルベンゼン塔5に供給され、ここで生成物のエチルベンゼンは塔頂から除去された。エチルベンゼン塔5からの底部流は、ジエチルベンゼン及びトリエチルベンゼンを除去するように操作されているポリエチルベンゼン塔6に供給された。塔頂から回収されるポリエチルベンゼン17はトランスアルキル化反応器2へ導入された。塔底からはアルキル化残渣を抜き出した。

【0018】ポリエチルベンゼン塔6の塔頂から循環されるポリエチルベンゼン中のジフェニルエタン濃度を変えた時の必要なAlCl₃ g/kg-エチルベンゼン供給量を表1に示す。

【0019】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
アルキル化反応器	反応温度 (°C)	162	180	162	180
	反応圧力 (kg/cm ²)	8	10	8	10
	供給C ₂ H ₄ /Bz (モル比)	0.4	0.4	0.4	0.4
	供給HCl/AlCl ₃ (モル比)	2.0	2.0	2.0	2.0
	反応時間 (min)	40	40	40	40
ト アラ ル ン キ ス 反 応 器	反応温度 (°C)	158	180	158	180
	反応圧力 (kg/cm ²)	8	10	8	10
	出口エチル基/Bz環 (モル比)	0.5	0.5	0.5	0.5
	反応時間 (min)	45	45	45	45
循環ポリエチルベンゼン中のジフェニルエタン濃度 (重量%)		0.2	0.1	0.7	0.8
反応選択率 Bz基準 (%)		99.1	99.2	99.0	99.2
供給 AlCl ₃ g/kgエチルベンゼン		1.2	1.3	2.2	2.3

【0020】実施例3、4

実施例1、2と同様に実施した。但しアルキル化反応とトランスアルキル化反応を図2に示す同一反応帯域21で行わせており、再循環使用されるAlCl₃触媒32及び再循環ポリエチルベンゼン38及びベンゼンと共に供給した。循環されるポリエチルベンゼン38中のジフェニルエタン濃度を変えた時の必要なAlCl₃ g/kgエチルベンゼン供給量を表2に示す。

【0021】比較例1、2

実施例、2と同様に操作し反応器へ循環するポリエチル*

*ベンゼン中のジフェニルエタン濃度を本発明の範囲外に変えた時の必要なAlCl₃ g/kgエチルベンゼン供給量を確認した。その結果を表1に示す。

【0022】比較例3、4

実施例3、4と同様に操作し反応器へ循環するポリエチルベンゼン中のジフェニルエタン濃度を本発明の範囲外に変えた時の必要なAlCl₃ g/kgエチルベンゼン供給量を確認した。その結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

		実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
アル化／トアルンキスル化 反応器	反応温度 (°C)	120	135	120	135
	反応圧力 (kg/cm ²)	1	1	1	1
	供給C ₂ H ₄ /Bz (モル比)	0.3	0.5	0.3	0.5
	供給HCl/AlCl ₃ (モル比)	2.0	2.0	2.0	2.0
	出口エチル基/Bz環 (モル比)	0.5	0.7	0.5	0.7
	反応器内触媒濃度 (重量%)	30	30	30	30
	トータル反応時間 (min)	30	30	30	30
循環ポリエチルベンゼン中のジフェニルエタン濃度 (重量%)		0.2	0.1	1.1	0.9
反応選択率 Bz基準 (%)		98.5	97.8	98.4	97.6
供給 AlCl ₃ g/kgエチルベンゼン		0.6	0.7	1.5	1.4

【0024】

【発明の効果】フリーデルクラフト型触媒存在下でエチレンとベンゼンからエチルベンゼンを製造する方法において、反応器へ循環するポリエチルベンゼン中のジフェニルエタン濃度を0.5重量%以下に低減することにより、触媒活性の低下を抑え、エチルベンゼン当りに使用される触媒量を低減することを可能にしたものであり、工業的效果は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施例の概略を示すフローチャートである。

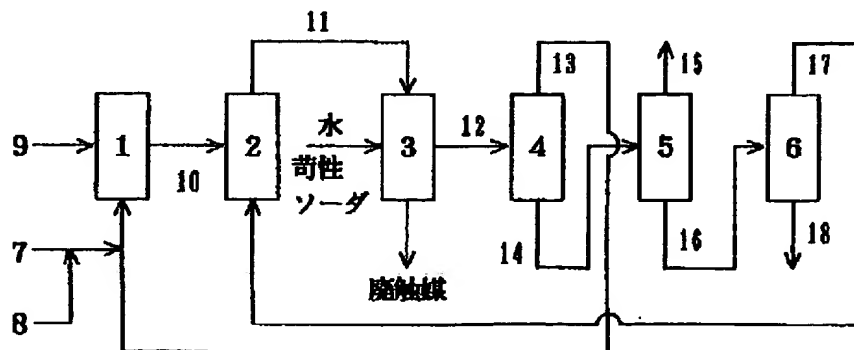
【図2】本発明の別の実施例の概略を示すフローチャートである。

【符号の説明】

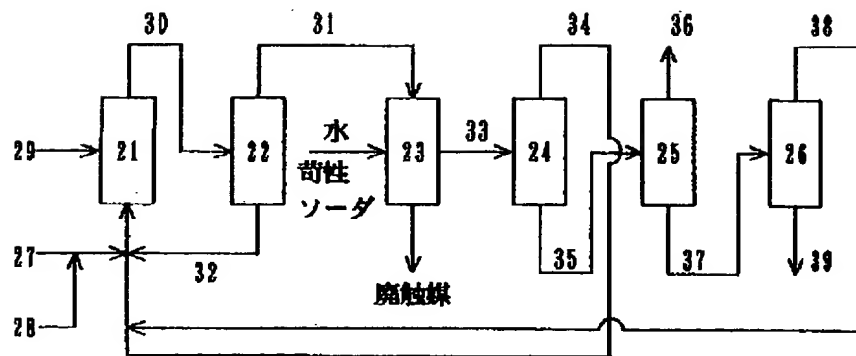
- * 1 アルキル化反応器
- 2 トランスアルキル化反応器
- 3、23 洗浄工程
- 4、24 ベンゼン塔
- 5、25 エチルベンゼン塔
- 6、26 ポリエチルベンゼン塔
- 21 アルキル化およびトランスアルキル化反応器
- 22 触媒分離工程
- 7、27 原料ベンゼン
- 8、28 供給フリーデルクラフト型触媒
- 9、29 原料エチレン
- 17、38 循環ポリエチルベンゼン
- 32 循環フリーデルクラフト型触媒

✱

【※1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

B 01 J 27/135

C 07 C 2/68

// C 07 B 61/00

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

3 0 0